

DE 004007141 A
APR 1991

<p>91-103193/15 A82 (A25 A26 A88) BOTT-07.03.90 BOTTCHER F GMBH *DE 4007-141-C 07.03.90-DE-007141 (11.04.91) B05d-07/14 B21b-27 B29c-63 B32b-15/08 C08g-18/58 C08g-59/40 C08g-73/06 C08l-75 C08l-79/04 F16c-13 Rollers with high temp. resistance - have a coating made from poly:oxazolidinone(s) mixed with isocyanurates etc. C91-044233</p>	<p>A(5-A1D, 5-J2, 10-E, 10-E14, 12-H11)</p>
<p>Plastics covering for rollers consists of poly-2-oxazolidinone (I). (I) may be mixed with isocyanurates, modified with flexi- bilisers (II) and contain inorg. fillers (III). <u>ADVANTAGES</u> The covering is resistant to high temps. and its hardness, resistance to abrasion, impact, solvents and chemicals and other physical properties can be varied as required. <u>PRODUCTION</u> Roller cores, opt. coated with primer, are coated with a mixt. of polyfunctional epoxides, polyfunctional isocyanates, catalyst and opt. (II) and/or (III) and cured by heating to over 120°C. The components pref. consist (mainly) of oligo- meric prepolymers of diepoxides and diisocyanates.</p>	<p><u>EXAMPLE</u> 20 (wt.) pts. bisphenol A diepoxide were mixed with 80 pts. MDI (mixt. of 4,4- and 4,2-diisocyanatodiphenyl-methane), 5 pts. N-methyl-dibenzylamine (catalyst), 10-30 pts. OH-term- inated polybutadiene and 160-220 pts. SiC. The mixt. was de- gassed and homogenised at 80°C, cast on a roller core, which had been primed and precoated with ca. 1 mm thick polyure- thane, and cured at 130°C. The coating had all the required physical properties and was also resistant to high temps. (4pp 016PADwgNo0/0).</p> <p>DE4007141-C</p>

© 1991 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
128, Thoebalds Road, London WC1X 8RP, England
US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,
Suite 401, McLean, VA22101, USA
Unauthorised copying of this abstract not permitted

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 4007 141 C 1

②1 Aktenzeichen: P 40 07 141.3-12
②2 Anmeldetag: 7. 3. 90
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 11. 4. 91

⑤1 Int. Cl. 5:
F 16 C 13/00

B 29 C 63/00
B 21 B 27/00
B 32 B 15/08
C 08 G 73/06
C 08 G 18/58
C 08 G 59/40
C 08 L 79/04
C 08 L 75/00
B 05 D 7/14
// B29C 39/10,47/02,
63/08,B29L 31:32,
C07D 263/20,
B32B 1/08

DE 4007 141 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Felix Böttcher GmbH & Co, 5000 Köln, DE

⑦4 Vertreter:

von Kreisler, A., Dipl.-Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing.;
Werner, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Schönwald, K.,
Dr.-Ing.; Fues, J., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Böckmann
gen. Dallmeyer, G., Dipl.-Ing.; Hilleringmann, J.,
Dipl.-Ing.; Jönsson, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anwälte, 5000 Köln

⑦2 Erfinder:

Weinert, Johann, Dr., 5014 Kerpen, DE; Dau,
Gerhard, Dipl.-Ing., 5100 Aachen, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 38 28 159
EP 02 96 450 A1

BECKER, Gerhard W., BRAUN, Dietrich, Kunst-
stoff-Handbuch, Bd. 10 (Duroplaste), 2. Aufl., 1988,
Carl Hanser Verlag, München, Wien, S. 111, 115-118,
ISBN 3-446-14418-8;

BEHRENDT, Werner K., SCHOCH, René:
Beschichtete Walzen erfüllen vielfältige Funktionen
in Fertigungsprozessen, in: Maschinenmarkt 88
(1982) 81, S.1648-1650;

⑤4 Walzen mit Kunststoffbezug und Verfahren zur Herstellung derselben

Die Walzen mit Kunststoffbezug weisen einen Bezug aus
Poly-2-Oxazolidinonen auf, die gegebenenfalls im Gemisch
mit Isocyanuraten vorliegen. Die Kunststoffbezüge sind vor-
zugsweise durch Flexibilisatoren und anorganische Füllstof-
fe modifiziert. Die Herstellung erfolgt durch Addition aus
mehrfunktionellen Epoxiden und mehrfunktionellen Isocy-
anaten in Gegenwart von Katalysatoren und gegebenenfalls
unter Zusatz von Flexibilisatoren und Füllstoffen.

DE 4007 141 C 1

Walzen mit Kunststoffbezug werden zu den verschiedensten Zwecken eingesetzt und nach den verschiedensten Verfahren hergestellt (Maschinenmarkt 88 (1982) 81, S. 1648—1650). Typische Kunststoffbezüge bestehen aus Gummi, Polyamiden, Polyurethanen, Polyester, Polyesteramiden, Epoxidharzen, Silikonharzen, Phenolharzen, Polyacetatharzen, Polyamidharzen, Melaminharzen, etc. Je nach Verwendungszweck und jeweiligen Anforderungen werden diese Bezüge in bekannter Weise durch anorganische Füllstoffe, Flexibilisatoren, Impact-Modifizier und sonstige Zusätze bezüglich der Härte, Abriebfestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Temperaturbeständigkeit sowie Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Chemikalien modifiziert. Die Herstellung erfolgt im allgemeinen dadurch, daß auf den gegebenenfalls mit einer Haftschrift versehenen Walzenkern der Kunststoffbezug aufgegossen, aufextrudiert oder aufgewickelt wird. Die Aushärtung erfolgt bei Thermoplasten durch Abkühlen und bei den übrigen Kunststoffen durch anschließende Quervernetzung.

Ein Nachteil der meisten bisher verwendeten Kunststoffbezüge ist die relativ geringe Temperaturbeständigkeit. So haben zum Beispiel Bezüge aus Silikon bzw. Fluorkautschuk zwar eine hohe Temperaturbeständigkeit, besitzen aber nicht die für spezielle Einsatzzwecke notwendige Härte. Der Trend zu schnellerer Produktion und damit höheren Tourenzahlen erfordert aber zunehmend höhere Beständigkeit auch gegen hohe Temperaturen sowie gegen rasch wechselnde Temperaturen und gegen kurzfristige lokale Überhitzungen.

Die Erfindung hat sich somit die Aufgabe gestellt, Walzen mit derartigen hochtemperaturbeständigen Kunststoffbezügen zu entwickeln, die obendrein bezüglich Härte, Abriebfestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Chemikalien sowie der sonstigen geforderten physikalischen Eigenschaften variabel eingestellt werden können.

Es wurde jetzt festgestellt, daß diese Aufgabe gelöst werden kann durch Bezüge aus Poly-2-Oxazolidinonen. Die Poly-2-Oxazolidinone können dabei im Gemisch mit gewissen Mengen an Isocyanuraten vorliegen. Sie können weiterhin durch Zumischung oder Einbau sonstiger Komponenten modifiziert werden.

Poly-2-Oxazolidinone entstehen beispielsweise bei der katalysierten Umsetzung von Diepoxiden mit Diisocyanaten bei Temperaturen über 120°C. Da unter diesen Bedingungen Isocyanate auch mit sich selbst zu Isocyanuraten reagieren, enthalten die so hergestellten Kunststoffbezüge im allgemeinen mehr oder weniger große Mengen an Isocyanuraten. Es ist jedoch durch Variation der Verfahrensbedingungen, Auswahl der Katalysatoren und sonstige modifizierende Zusätze möglich, die Bildung von Isocyanuraten zu unterdrücken oder zu verstärken und dadurch bereits die Eigenschaften des fertigen Kunststoffbezuges zu modifizieren. Weiterhin können selbstverständlich nicht nur Diepoxide und Diisocyanate, sondern auch andere mehrfunktionelle Epoxide und/oder Isocyanate verwendet werden.

Die Verknüpfung von Epoxiden mit Isocyanaten unter Bildung von Oxazolidinon-Strukturen ist an sich bekannt, jedoch wird diese Verknüpfung bisher technisch kaum im größeren Umfang genützt; vergl. Becker/Braun, Kunststoff Handbuch 10, "Duroplaste", Seite 111. Bekannt geworden sind bisher vor allem oligomere Oxazolidinon enthaltende Polyepoxide aus Bisepoxiden und Diisocyanaten gemäß EP-OS-02 96 450. Diese Oli-

gomenen sind vor allem mit anderen flüssigen oder festen Epoxidharzen oder Reaktiv-Verdünnern abgemischt und mit Hilfe der üblichen Härter, wie Polyaminen, Säureanhydriden oder Polyisocyanaten, gehärtet worden. Die so erhaltenen Produkte zeigen erhöhte Reißfestigkeit, Reißdehnung, Schlagzähigkeit, Kugeldruckhärte und Wärmeformbeständigkeit. Sie sind aber bisher nicht dazu verwendet worden, mit nur relativ geringen Mengen eines Katalysators mit sich selbst zu reagieren und ausgehärtet zu werden. Dies ist insbesondere darauf zurückzuführen, daß dabei sehr harte und spröde und deshalb letztlich unbrauchbare Produkte entstehen. Es wurde jetzt gefunden, daß es jedoch möglich ist, derartige oligomere Präpolymere mit Isocyanurat-Gruppen mit Hilfe von Katalysatoren und relativ geringen Mengen von Flexibilisatoren auszuhärten und dabei Produkte zu erhalten, die ausgezeichnet geeignet sind, als harte Kunststoffbezüge für Walzen eingesetzt zu werden. Es wurde weiterhin festgestellt, daß es ohne weiteres möglich ist, die für die Herstellung verwendeten Diepoxide und Diisocyanate mit einem Katalysator und einem Flexibilisator umzusetzen und dabei Produkte zu erhalten, die je nach Reaktionsbedingungen einen wesentlich geringeren Gehalt an Isocyanurat-Gruppen enthalten.

Es wurde weiterhin gefunden, daß durch Variation der eingesetzten multifunktionellen Epoxide einerseits und der multifunktionellen Isocyanate andererseits die Eigenschaften des Kunststoffes erheblich variiert werden können und damit den jeweils geforderten Eigenschaften an einen Kunststoffbezug für Walzen angepaßt werden können. Es ist auch möglich, diese Kunststoffe durch anorganische Füllstoffe zu variieren und zu modifizieren.

Allen derartigen erfindungsgemäßen Kunststoffbezügen ist jedoch gemeinsam, daß sie im Vergleich zu den bisher verwendeten Kunststoffen eine wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit und Beständigkeit gegen Temperaturschwankungen aufweisen und trotzdem flexibel genug sind.

Dies ist insbesondere wohl darauf zurückzuführen, daß sowohl die Oxazolidinon-Struktur, als auch die Isocyanurat-Struktur sehr unempfindlich sind gegen Temperaturbelastung. Da reine Poly-2-Oxazolidinone und auch solche im Gemisch mit Isocyanuraten, insbesondere wenn sie aus Diepoxiden auf Basis von Bisphenol-A und Diisocyanaten auf Basis von Diphenylmethan hergestellt wurden, sehr spröde sind, wurde diese Gruppe von Kunststoffen bisher wenig beachtet. Es war daher nicht vorherzusehen, daß diese Kunststoffe bereits durch geringfügige Modifikation und insbesondere den Einsatz von Flexibilisatoren zu ausgezeichneten Kunststoffbezügen für Walzen weiterentwickelt werden könnten.

Als Bisepoxide können erfindungsgemäß jedoch nicht nur solche auf Basis von Bisphenol-A eingesetzt werden, sondern auch andere handelsübliche Bisepoxide, die als Epoxidkomponenten in Kunststoffen zum Einsatz gekommen sind. Eine Zusammenstellung derartiger Bisepoxide findet sich in Becker/Braun, Kunststoff Handbuch 10, "Duroplaste", Seiten 115 bis 118. Weiterhin können auch Komponenten mit drei oder mehr Epoxidgruppen verwendet werden.

Als Diisocyanat-Komponente kommen ebenfalls prinzipiell alle technisch zugänglichen Diisocyanate in Frage. Weiterhin kommen auch Substanzen mit drei oder mehr Isocyanatgruppen in Frage.

Als Katalysatoren für die Addition von Epoxiden mit

Isocyanaten kommen die verschiedensten Produktgruppen in Frage. Geeignet sind beispielsweise tertiäre Basen, wie Pyridin, Tribenzylamin, N-Methyldibenzylamin, aber auch Lewis-Säuren, wie Zinkchlorid, Eisenchlorid, Bortrifluorid, Alkali- und Erdalkalialkoholate, wie Calcium- und Magnesiummethylat sowie Aluminiumisopropylat. Weitere Katalysatoren sind Lithiumchlorid, Tetramethylammoniumjodid sowie Phosphoniumsalze.

Als Flexibilisatoren kommen insbesondere Substanzen in Frage, deren funktionellen Gruppen im Molekül im weiten Abstand über vornehmlich aliphatische Strukturelemente miteinander verbunden sind. Typische Flexibilisatoren sind Polypropylenglykol-Diglycidylether, Oligoester, Oligoetherester mit endständigen Carboxylgruppen, Amingruppen oder Hydroxylgruppen, die zumindest bei höheren Temperaturen mit den noch vorhandenen Epoxidgruppen oder Isocyanatgruppen reagieren können und dabei zu einer flexibilisierenden Vernetzung führen. Gute flexibilisierende Eigenschaften haben daher auch flexibilisierte Epoxide, Polybutadien, Polyisopren sowie Polybutadiene mit endständigen Epoxid- oder Hydroxylgruppen.

Als anorganische Füllstoffe kommen prinzipiell alle bekannten anorganischen Füllstoffe in Frage, die auch jetzt schon als Füllstoffe für Kunststoffe und insbesondere Kunststoffbezüge von Walzen verwendet werden. Beispielsweise sind Aluminiumoxide, Siliciumdioxide, Siliciumcarbid und Granitmehl gut geeignet, wenn harte, griffige und verschleißarme Überzüge gewünscht werden.

Die Herstellung der Kunststoffbezüge auf den Walzen erfolgt ebenfalls in an sich bekannter und üblicher Weise. Dazu wird der Walzenkern üblicherweise entfettet und gesandstrahlt. Häufig empfiehlt es sich, eine Haftschrift als Primer aufzutragen, beispielsweise ein Phenolharz. Für harte Walzen empfiehlt es sich weiterhin, als Spannungsausgleich zwischen Kern und Kunststoffbezug eine Polyurethanschicht aufzutragen, auf der dann der erfindungsgemäße Kunststoffbezug aus Poly-2-Oxazolidinon aufgebracht wird. Dies kann bei Temperaturen bis zu 100°C erfolgen. Die Aushärtung erfolgt dann bei Temperaturen über 120°C. Vorzugsweise erfolgt das Härten bei Temperaturen zwischen 130 und 180°C. Um blasenfreie Kunststoffbezüge zu erhalten, empfiehlt es sich, die noch flüssigen Komponenten unter Vakuum zu entgasen und zu homogenisieren. Sofern ein höherer Anteil an Isocyanurat-Strukturen gewünscht wird, kann beispielsweise die Diisocyanat-Komponente zuvor mit Katalysatoren, wie Alkali- und Erdalkalialkoholaten erhitzt werden, bei der die Isocyanurat-Struktur entsteht. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Isocyanurat-Struktur ist der Einsatz von oligomeren Präpolymeren, wie sie beispielsweise in der EP-OS-02 96 450 beschrieben sind.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit nicht die Walzen mit Kunststoffbezug im allgemeinen und das Verfahren zu ihrer Herstellung, sondern die Verwendung von Poly-2-Oxazolidinonen gegebenenfalls im Gemisch mit Isocyanuraten sowie Flexibilisatoren, Füllstoffen und sonstigen Zusätzen als Werkstoff für Walzenbezüge. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von oligomeren Oxazolidinon-Gruppen enthaltenden Präpolymeren aus Diepoxiden und Diisocyanaten zur Herstellung von Walzenbezü-

gen. In den nachfolgenden Beispielen sind einige Ausführungsbeispiele erfindungsgemäßer Walzen und das Ver-

fahren zu ihrer Herstellung beschrieben. Die Eigenschaften sind jedoch am jeweiligen Anwendungs- und Verwendungszweck entsprechend ohne weiteres im weiten Umfang variierbar.

Beispiel 1

20 Gew.-Teile Diepoxid auf Basis von Bisphenol-A (Lekutherm X 18) werden mit 80 Gew.-Teilen eines Diisocyanats (Gemisch aus 4,4- und 4,2-Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), Baymidur VP 5002) vermischt und mit 5 Gew.-Teilen N-Methyl-Dibenzylamin (als Katalysator) und 10–30 Gew.-Teilen Polybutadien (R 20 LM mit endständigen Hydroxylgruppen) vermischt. Dem Gemisch werden 160 bis 220 Gew.-Teile Siliciumcarbid zugegeben. Das bei 80°C entgaste und homogenisierte Gemisch wird auf einen Walzenkern mit Haftschrift und ca. 1 mm starker Polyurethanschicht vorbeschichteten Walzenkern gegossen und bei 130°C gehärtet. Der so erhaltene Kunststoffbezug weist alle geforderten physikalischen Eigenschaften auf und ist obendrein hochtemperaturbeständig.

Beispiel 2

In analoger Weise wie im Beispiel 1 beschrieben werden 100 Gew.-Teile eines Präpolymeren eingesetzt, das aus 20 Gew.-Teilen des gleichen Diepoxids und des gleichen Diisocyanats hergestellt wurde, wobei das Präpolymere noch ca. 20% freie Isocyanatgruppen und darüber hinaus im erheblichen Umfang Isocyanuratgruppen enthält (Blendur I-VP KU 3-4516 der Bayer AG).

Patentansprüche

1. Walzen mit Kunststoffbezug, dadurch gekennzeichnet, daß der Bezug aus Poly-2-Oxazolidinonen besteht.
2. Walzen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly-2-Oxazolidinone im Gemisch mit Isocyanuraten vorliegen.
3. Walzen gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly-2-Oxazolidinone durch Flexibilisatoren modifiziert sind.
4. Walzen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Poly-2-Oxazolidinonen anorganische Füllstoffe enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung von Walzen mit Kunststoffbezug nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß auf den gegebenenfalls zuvor mit einer Haftschrift versehenen Walzenkern ein Gemisch aus multifunktionellen Epoxiden, multifunktionellen Isocyanaten und einem Katalysator, gegebenenfalls unter Zusatz von Flexibilisatoren aufgetragen und durch Erwärmen auf Temperaturen über 120°C ausgehärtet wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten überwiegend oder ganz in Form von oligomeren Präpolymeren aus Diepoxiden und Diisocyanaten eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Gemisch anorganische Füllstoffe zugegeben werden.
8. Verwendung von Poly-2-Oxazolidinonen gegebenenfalls im Gemisch mit Isocyanuraten sowie Flexibilisatoren, Füllstoffen und sonstigen Zusätzen als Werkstoff für Walzenbezüge.

9. Verwendung von oligomeren Oxazolidinongruppen enthaltenden Präpolymeren aus Diepoxiden und Diisocyanaten zur Herstellung von Walzenbezügen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65